



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02299227 A**(43) Date of publication of application: **11.12.90**(51) Int. Cl. **H01L 21/302**(21) Application number: **01120714**(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**(22) Date of filing **15.05.89**(72) Inventor: **IWANO HIDEAKI**(54) **ETCHING OF COMPOUND SEMICONDUCTOR**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To manufacture II-VI compound semiconductor capable of taking various processing shapes in excellent reproducibility and serviceability with the least damage to a substrate after etching process by a method wherein ion beams are composed of a mixed gas of a rare gas and a halogen gas.

**CONSTITUTION:** In a processing means of II-VI compound semiconductor, ion beams are composed of a mixed gas of a rare gas and a halogen gas. Further, the

rare gas mixing ratio of the mixed gas of rare gas and halogen gas is 1-75% while the rare gas contains at least one of the helium argon neons. Besides, the halogen gas is to be chlorine. Through these procedures, the title etching process in excellent reproducibility and controllability can be performed while notably reducing the damage to a semiconductor layer, furthermore, the processing of a taper groove, a vertical section, an oblique groove, etc., can be performed by controlling the shape of ion beams and an etching mask.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-299227

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月11日

H 01 L 21/302

F

8223-5F

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体のエッチング方法

⑯ 特 願 平1-120714

⑰ 出 願 平1(1989)5月15日

⑱ 発 明 者 岩 野 英 明 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 出 願 人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

化合物半導体のエッチング方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) エッチングマスクを形成する工程と、反応性ガスを放電室分離型のマイクロ波励起・ECRプラズマ室で活性化させ、被処理材料に一樣な方向を持ったイオンビームを照射することによりドライエッチングを行う工程を含むⅡ-VI族化合物半導体の加工手段において、前記イオンビームが希ガス及びハロゲンガスの混合気体より形成されることを特徴とする化合物半導体のエッチング方法。

(2) 前記希ガス及びハロゲンガスの混合気体の希ガス混合比が、1%乃至75%であることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体のエッチング方法。

(3) 前記希ガスは、ヘリウム(He)アルゴ

ン(Ar)ネオン(Ne)のうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1記載の化合物半導体のエッチング方法。

(4) 前記ハロゲンガスが塩素(Cl<sub>2</sub>)であることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体のエッチング方法。

(5) 前記混合ガスの圧力は、 $5 \times 10^{-3}$ Paから1Paの範囲であることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体のエッチング方法。

(6) マイクロ波入射出力は、1W以上1kW以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体のエッチング方法。

(7) 前記イオンビームを放電室より被処理材料に引き出すための電圧は、0V以上1kV以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体のエッチング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、Ⅱ-VI族化合物半導体のエッチング

方法に関するものである。

#### 〔従来技術〕

セレン化亜鉛 ( $ZnSe$ )、碲化亜鉛 ( $ZnS$ ) など、およびこれらの磊晶より成るⅡ-Ⅵ族化合物半導体の従来の微細加工方法は、フォトレジストあるいは二酸化シリコンなどの絶縁膜をマスクとするウェットエッチング技術、ドライエッチング技術がある。ウェットエッチング技術において、エッチング液として主に用いられているのは、水酸化ナトリウム水溶液、塩酸、硝酸-塩酸-水の混合液が挙げられ、これらのエッチング液は、所望のエッチング速度を得るために、適当な温度、あるいは組成で使用されている。

一方ドライエッチング技術は、平行平板電極を用いた  $Ar$  などの不活性ガスによるイオンエッチング、 $BCl_3$  などの反応性ガスによる反応性イオンエッチングが挙げられる。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前述の従来技術によるⅡ-Ⅵ族化合物半導体の加工には、以下の問題がある。

に除去することは困難であり、膜質の特性を著しく悪化させる。また、 $ZnSe$ 、 $ZnSxSex-x$  を、 $NaOH$  水溶液でエッチングを行う場合、表面モロロジーが極端に悪化してしまい、精密なエッチングに適しているとはいえない。塩酸を用いた場合は、エッチング速度が非常に遅く、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体を用いたデバイス作製には実用的ではない。

一方  $Ar$  などの不活性ガスを用いたイオンエッチング技術は、エッチング速度を実用的レベルにするにはプラズマ放電のパワーを強くする必要があり、半導体基板に大きなダメージを与えてしまう。また、 $BCl_3$  などの反応性ガスを用いた反応性イオンエッチングは、イオンエッチングに比べれば、多少基板に与えるダメージは低減できるが、許容される範囲のものではない。単にダメージを低減するには、低い放電パワーでもガス圧力を高くすれば良いが、イオンシーす幅とイオンと中性粒子の平均自由行程とがほぼ同程度となり、イオンビームに指向性がなくなるため、サイドエッチ

ングが大きくなり、微細加工という点からみれば大きな欠点を有する。更に、エッチング速度を再現性良く制御するにはプラズマの安定が必要であるが、この従来技術では異常放電が起こり易くエッチング速度の制御性が悪いという問題点を有していた。更に、エッチング中に炭素 ( $C$ ) が半導体表面に付着し、これによってもエッチング速度が変動するという問題点を有していた。

さらに、ウェットエッチング技術では、エッチングが等方的に進行し、サイドエッチが起こるので、マスクの寸法通りに、パターンを形成することはできない。また加工断面形状も限られてしまい、例えば、垂直断面の形成、縦横比の大きい深い溝の形成は、困難である。

Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体のウェットエッチングは、他のⅢ-V族化合物半導体などに比べ、問題が多い。例えば、 $ZnSe$  を塩酸-硝酸系エッチング液でエッチングを行う場合、エッチング液が  $ZnSe$  中にしみ込み、長時間の水洗を行っても完全

に除去することは困難であり、膜質の特性を著しく悪化させる。また、 $ZnSe$ 、 $ZnSxSex-x$  を、 $NaOH$  水溶液でエッチングを行う場合、表面モロロジーが極端に悪化してしまい、精密なエッチングに適しているとはいえない。塩酸を用いた場合は、エッチング速度が非常に遅く、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体を用いたデバイス作製には実用的ではない。

一方  $Ar$  などの不活性ガスを用いたイオンエッチング技術は、エッチング速度を実用的レベルにするにはプラズマ放電のパワーを強くする必要があり、半導体基板に大きなダメージを与えてしまう。また、 $BCl_3$  などの反応性ガスを用いた反応性イオンエッチングは、イオンエッチングに比べれば、多少基板に与えるダメージは低減できるが、許容される範囲のものではない。単にダメージを低減するには、低い放電パワーでもガス圧力を高くすれば良いが、イオンシーす幅とイオンと中性粒子の平均自由行程とがほぼ同程度となり、イオンビームに指向性がなくなるため、サイドエッチ

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明の化合物半導体のエッチング方法は、エッチングマスクを形成する工程と、反応性ガスを

放電室分離型のマイクロ波励起・ECRプラズマ室で活性化させ、被処理材料に様な方向を持ったイオンビームを照射することによりドライエッチングを行う工程を含むⅡ-VI族化合物半導体の加工手段において、前記イオンビームが希ガス及びハロゲンガスの混合気体より形成されることを特徴としている。

更に、前記希ガス及びハロゲンガスの混合気体の希ガス混合比が、1%乃至75%であることを特徴としている。

更に、前記希ガスは、ヘリウム(He)アルゴン(Ar)ネオン(Ne)のうち少なくとも一つを含むことを特徴としている。

更に、前記ハロゲンガスが塩素(Cl<sub>2</sub>)であることを特徴としている。

更に、前記混合ガスの圧力は、 $5 \times 10^{-3}$  Paから1 Paの範囲であることを特徴としている。

更に、マイクロ波入射出力は、1 W以上1 kW以下の範囲であることを特徴としている。

更に、前記イオンビームを放電室より被処理材

料に引き出すための電圧は、0 V以上1 kV以下の範囲であることを特徴としている。

#### 【実施例】

以下本発明の方法によりⅡ-VI族化合物半導体にエッチング加工を施した実施例を示す。

まず、第9図には本発明の実施例におけるエッチング装置の構成概略断面図を示す。反応性の強いハロゲン元素を含むガスをエッチングガスとして用いるため、試料準備室6とエッチング室7とがゲートバルブ19により分離された構造となっており、エッチング室7は常に高真空状態に保たれている。8は電子・サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ室であり、磁場発生用円筒ドーナツ型コイル9で囲まれ、マイクロ波導波管10との接続部には、マイクロ波導入石英窓がある。マイクロ波で電離・発生した電子は、軸対称磁場によりサイクロトロン運動を行いながらガスと衝突を繰り返す。この回転周期は、磁場強度が、例えば875 Gaussのときマイクロ波の周波数、例え

ば2.45 GHzと一致し、電子系は共鳴的にマイクロ波のエネルギーを吸収する。このため低いガス圧でも放電が持続し、高いプラズマ密度が得られ、反応性ガスが長寿命で使用できる。さらに中心部での高い電界分布により、電子・イオンが中心部に集束するので、イオンによるプラズマ室側壁のスパッタ効果が小さく、高清浄なプラズマが得られる。ECRプラズマ室8で発生したイオンは、メッシュ状の引出し電極部11で加速され、試料12に照射される。サンプルホルダー13は、マニピュレータ14により鉛直方向を軸として360°回転させることができ、試料に入射するイオンビームの方向を変えることができる。

第1図は、第8図の装置により、ZnSeをエッチング加工したときの一例の実施例の断面図である。

第1図(a)は、エッチング前の断面図であり、1はZnSe、2はエッチングマスクである。エッチングマスク2は、フォトリソ工法によりマスク作製を行ったため、マスクの断面形状はテ

ーパー状となる。反応性ガスとして純塩素(99.999%)とアルゴン(99.9999%)の混合ガスを用い、ガス圧力 $1.0 \times 10^{-1}$  Pa、マイクロ波入射出力100 W、引出し電圧500 V、試料温度25℃、イオンビームの照射方向は基板に対し垂直方向でエッチングを行った。この場合のアルゴンガス混合比は25%であった。第1図(b)は、エッチング後の断面図である。ZnSeのエッチング速度は、約700 Å/分、一方フォトリソ(ポジタイプ)のエッチング速度は、ポストベークの条件を120℃、30分間としたとき、約200 Å/分である。エッチングマスクの形状がテーパーを持っておりエッチングマスクもスパッタによりエッチングが多少起こるため、加工断面形状は、第1図(b)に示す形状とならないが、エッチング速度に関していえば、実用上問題ない。さらにエッチング速度の面内分布は、20 mm × 20 mmの基板内で±5%以下、加工後の表面モロロジーは、加工前とほとんど変わら

ないものであった。第2図(a)、(b)は、エッチング前のZnSe基板と、上記条件でエッチングを行った後のZnSeのフォトルミネッセンスを比べたものである。(a)はエッチング前の、(b)はエッチング後のフォトルミネッセンスである。バンド端の発光による相対強度と、深い準位による発光の相対強度比は、エッチング前後とも約50と変化がなく、エッチングによる半導体層の損傷はほとんどないことがわかる。

第3図に塩素ガスとアルゴンガスを反応ガスに用いた場合のアルゴン混合比とエッチングレイトの関係を示す。アルゴン混合比が25%に於て最大のエッチングレイトが得られた。これはアルゴンイオンのスパッター効果によりエッチング表面に付着する炭素が除去され反応性エッチングが進むためである。更に、アルゴンガスを混合した場合の方が異常放電が起こらずエッチング速度の再現性はパッチ間で±2%となり安定した。

デバイス作製など、実用上有効なエッチング条件は以下の通りである。

ると、放電が起こらなくなり、また放電が起こった場合でも(1Pa以上)イオンシース幅とイオンと中性子の平均自由行程とがほぼ同程度となり、イオンビームに指向性がなくなり、微細加工には適していない。ガス圧が低い( $1 \times 10^{-3}$ Pa以下)と、エッチング速度が遅すぎて、実用に適さない。表1には、マイクロ波入射出力100W、引出し電圧500Vでエッチングガスとして純塩素ガスとアルゴンガスの混合ガスを用いたときのガス圧力に対するZnSeのエッチング速度の変化を示す。なお、表中のPはガス圧力(Pa)、Rはエッチング速度(A/min)、Sはサイドエッチングの状態である。

マイクロ波の入射出力は、概略は、第7図に示すように、出力が高いほど励起が激しくなるので、プラズマ密度が高くなり、エッチング速度は速くなる。しかしあまり高出力にすると、プラズマ温度が上がって電極の熱変形が起こったり、基板温度も輻射熱で上がってしまい、温度制御が困難となる。1W以上1kW以下の範囲において良好な

まず、ガス圧については、定性的には、第8図に示すように、ガス圧が高くなるほど、エッチング速度が速くなる。しかしあまりガス圧が高くな

表 1

P	R	S
$5 \times 10^{-3}$	60	なし
$1 \times 10^{-2}$	150	なし
$5 \times 10^{-2}$	500	なし
$1 \times 10^{-1}$	700	なし
$5 \times 10^{-1}$	1200	少々あり
1.0	1300	少しあり

エッチング特性が得られた。表2には、エッチン

表 2

M	R
50	200
100	500
150	700
200	850
400	950
600	1000
1000	1000

表 3

H	R	D
200	250	なし
300	800	なし
400	850	なし
500	1100	なし
600	1300	なし
700	1500	少々あり
800	1600	少々あり
1000	1600	あり

グ速度のマイクロ波入射出力依存性を示す。エッチングガスを塩素ガスとアルゴンガスの混合ガスにし、ガス圧力  $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、引出し電圧は400Vである。なお表中の、Mはマイクロ波の入射出力(W)、Rはエッチング速度(A/min)である。

引き出し電圧に関しては、第8図に示すように電圧が高いほど、エッチング速度は大きくなる。しかし電圧が高すぎると(1kV以上)、物理的スパッタリングが強くなり、基板結晶に大きな損傷を与え好ましくない。

引き出し電圧をかけない場合(0V)、基板温度を200℃程度に上げれば、ラジカル種によるエッチングが起こる。この場合エッチングは等方的に進行する。表3には、エッチングガスを塩素ガスとアルゴンガスの混合ガス、ガス圧力を  $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、マイクロ波入射出力を200Wとしたときの、エッチング速度の引出し電圧依存性を示す。なお表中の、Hは引出し電圧(V)、Rはエッチング速度(A/min)、Dは基板の損傷

状態である。

第4図には、ZnSeの垂直断面加工の一実施例について示す。

まず、第4図(a)に示すようにZnSe1上にフォトリソスト3(ポジタイプ)をスピンコートし、200℃で30～120分バークし、T14を約1000A、電子ビーム露光法などでフォトリソスト上に形成する。次に第4図(b)に示すように、通常のフォトリソグラフィ工程により、フォトリソスト5のパターン形成を行う。次に第4図(c)に示すようにフォトリソスト5をマスクとしてT14のエッチングを行う。

エッチング方法は、ウェットエッチングでは、緩衝フッ酸溶液を用い、ドライエッチングでは、CF<sub>4</sub>ガスを用いた反応性イオンエッチング(RIE)法を用いるが、精密なパターン転写を行うには、サイドエッチング量の僅少なドライエッチングの方が望ましい。次に第4図(d)に示すように、T14をマスクとして、フォトリソスト3のエッチングを酸素プラズマを用いたRIE法に

より行う。このとき注意しなければならないことは、酸素ガスの圧力である。テーパを持たない垂直な断面形状のエッチングマスクの作製には、通常の平行平板型のドライエッチング装置を用いた場合、酸素ガスの圧力は5Pa程度が望ましい。圧力を高くし過ぎると、エッチングが等方的に進行するので、この場合適していない。フォトリソスト3のエッチングマスクとして用いたT14はZnSe1のエッチング前に緩衝フッ酸溶液などで除去しておく。

次に、第1図の実施例と同様の条件で、塩素ガスとアルゴンガスの混合ガスのイオンビームでZnSeのエッチングを行えば、第4図(e)に示すような垂直断面が形成される。またこのときサイドエッチはほとんど起こらない。そのため、多少工程は複雑化するが、異方性エッチングにしていえば、第4図の方法は有効な手段といえる。

第5図は、イオンビームを、ZnSe基板1の表面に対して、斜めの方向から入射させ、エッチングを行った実施例を示すものである。第5図(

a) はエッチング前の状態、第5図(b)は(a)の基板に対し、矢印で示す方向よりイオンビームを入射させ、エッチングを行ったときの断面図である。イオンビームの入射方向に優先的にエッチングが進行し、斜め方向に溝が形成されている。

本実施例においては、II-VI族化合物半導体としてZnSeについて説明を行ったが、 $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 等、他のII-VI族化合物半導体についても有効である。またエッチングマスクとしてフォトレジストを用いて説明を行ったが、被エッチング材料に対して、選択比のとれるもの、例えばZnSeを被エッチング材料とした場合、 $SiO_2$ 、 $SiN_x$ などの絶縁物、Mo、Niなどの金属についても有効である。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によれば以下の効果が得られる。

II-VI族化合物半導体のエッチング方法として、マイクロ波励起・ECRプラズマによる反応性イオンビームを用いることにより、従来のウェット

エッチング技術、あるいは、イオンエッチング、反応性イオンエッチングなどのドライエッチング技術と比べ、再現性、制御性の格段に優れたエッチングを行うことができる。また、特に従来のII-VI族化合物半導体のドライエッチング技術と比べ、半導体層に与える損傷を大幅に低減することができる。さらに、イオンビーム、エッチングマスクの形状を制御することにより、テーパ状の溝、垂直断面、斜めの溝などの加工が可能となり、II-VI族化合物半導体を用いたデバイスを、再現性、信頼性よく、かつ容易に作製することができる。更に、希ガスのイオンビームがエッチング表面の不純物を取り除くため反応性エッチングが制御良く行われエッチングレイトが向上するという効果を有する。更に、プラズマの異常放電が起こらずエッチングレイトが安定するため再現性良くエッチング深さを制御することが出来るという効果を有する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)、(b)は、本発明の方法により、フォトレジストをエッチングマスクとしてZnSeのエッチングを行った一実施例を示す図。

第2図(a)、(b)は、それぞれ本発明の方法によるエッチングの前後のZnSe層のフォトルミネッセンスを示す図。

第3図は、本発明の一実施例を示す塩素ガスとアルゴンガス中のアルゴンガス混合比とエッチングレイトの関係を示す図。

第4図(a)～(c)は、本発明により、ZnSeの垂直端面加工を行った一実施例を示す図。

第5図(a)、(b)は、本発明の方法により、ZnSeの斜め溝の加工を行った一実施例を示す図。

第6図は、エッチング速度とガス圧力の関係を示す図。

第7図は、エッチング速度と引出し電圧の関係を示す図。

第8図は、エッチング速度とマイクロ波入射力の関係を示す図。

第9図は、本発明の実施例に用いたエッチング装置の概略図。

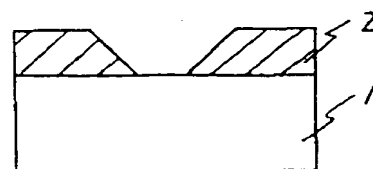
- 1・・・ZnSe基板
- 2・・・フォトレジスト
- 3・・・フォトレジスト
- 4・・・Ti
- 5・・・フォトレジスト
- 6・・・試料準備室
- 7・・・エッチング室
- 8・・・ECRプラズマ発生室
- 9・・・磁蔽石
- 10・・・マイクロ波導波管
- 11・・・引出し電極
- 12・・・試料
- 13・・・サンプルホルダー
- 14・・・マニピュレータ
- 15・・・ガス導入部
- 16・・・搬送棒
- 17・・・排気系

18・・・降気系

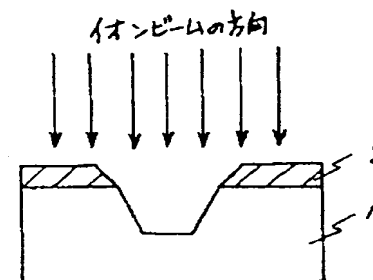
19・・・ゲートバルブ

以上

出願人 セイコーエプソン株式会社  
代理人 弁理士 鈴木喜三郎 (他1名)

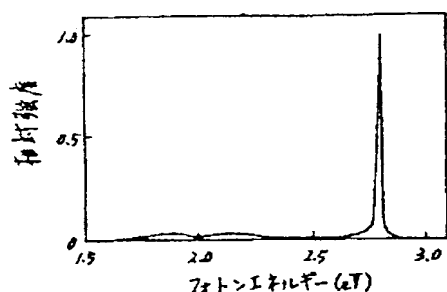


(a)

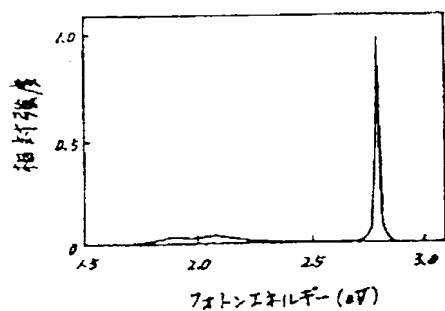


(b)

第1図

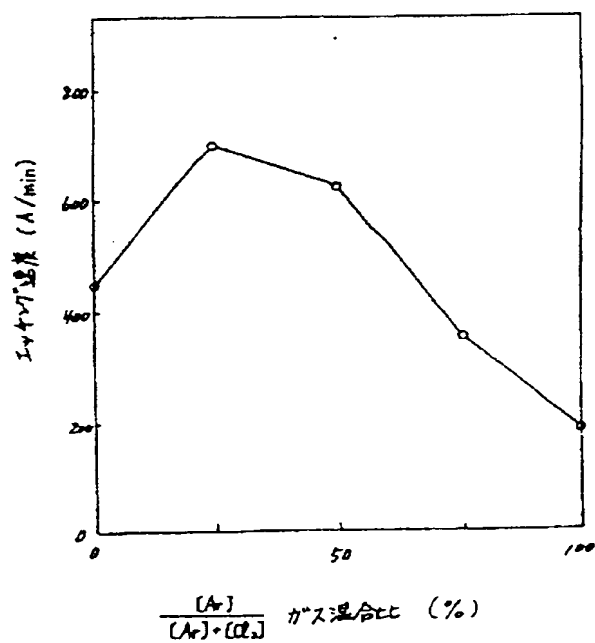


(a)



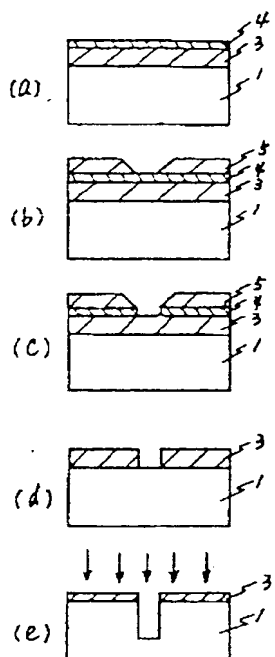
(b)

第2図

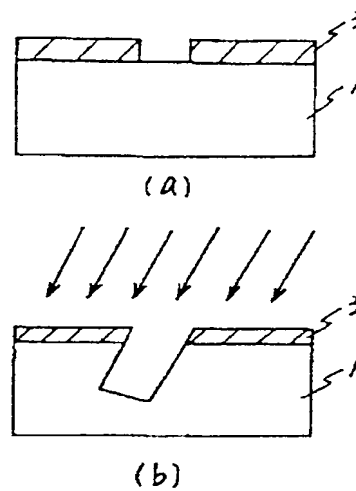


第3図

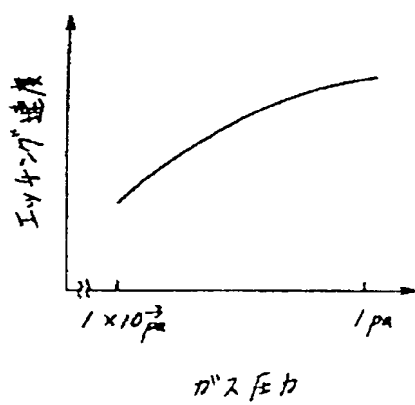




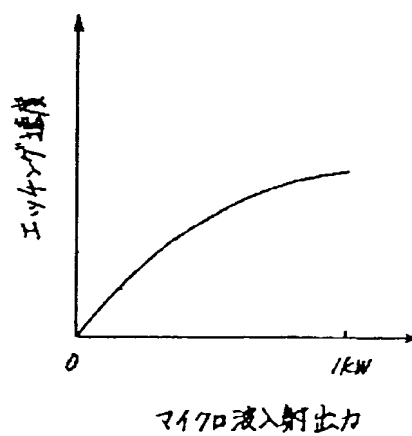
第4図



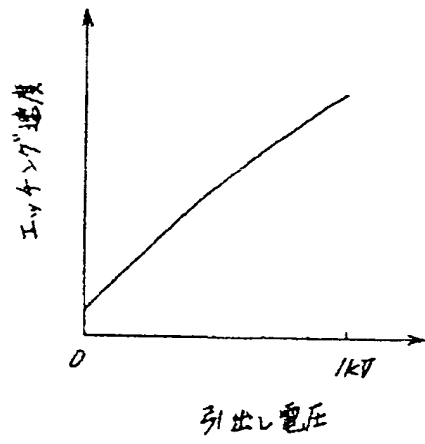
第5図



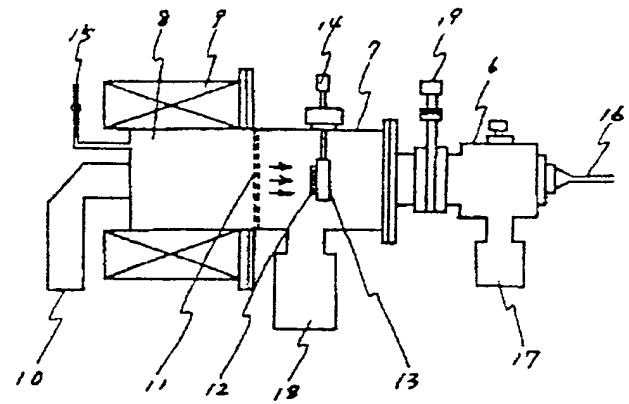
第6図



第7図



第 8 図



第 9 図